



1600 #2 @400
NW 01-30-02
396.41133X00

1623

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

RECEIVED

APR 04 2002

TECH CENTER 1600/2900

Applicant(s): OOKAWA, et al

Serial No.: 10 / 058,920

Filed: JANUARY 30, 2002

Title: PRODUCTION OF OXIDIZED POLYSACCHARIDE DRIVATIVE
AND OXIDIZED POLYGLYCOSAMINE DRIVATIVE

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Assistant Commissioner for
Patents
Washington, D.C. 20231

FEBRUARY 25, 2002

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s)
the right of priority based on:

Japanese Patent Application No. 2001-022397 Filed: JANUARY 30, 2001

Japanese Patent Application No. 2001-306877 Filed: OCTOBER 2, 2001

A certified copy of each Japanese Patent Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

William I. Solomon
Registration No. 28,565

WIS/rp
Attachment

FM-4501(2002-0803)



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-022397

出 願 人

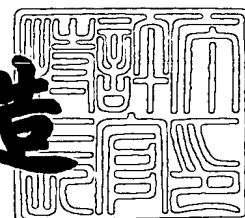
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2001年12月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3110268

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2000-292

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07B 37/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社
 社 東京研究所内

 【氏名】 大川 肇

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社
 社 東京研究所内

 【氏名】 上野 聡

【特許出願人】

 【識別番号】 000004466

 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

 【代表者】 大平 晃

 【電話番号】 03-3283-5125

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 025737

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化多糖類誘導体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ニトロキシル化合物の存在下、水溶性を向上させる前処理を施した多糖類を、次亜塩素酸またはその塩で酸化する事を特徴とする、酸化多糖類誘導体の製造方法。

【請求項 2】 ニトロキシル化合物がジーターシャリーアルキルニトロキシル化合物である請求項 1 記載の酸化多糖類誘導体の製造方法。

【請求項 3】 水溶性を向上させる前処理を施した多糖類が、糊化した α 結合型多糖類である請求項 1 記載の酸化多糖類誘導体の製造方法。

【請求項 4】 水溶性を向上させる前処理を施した多糖類が、マーセル化した β 結合型多糖類である請求項 1 記載の酸化多糖類誘導体の製造方法。

【請求項 5】 酸化時の反応液の pH を、7 ～ 11 に維持することを特徴とする請求項 1 記載の酸化多糖類誘導体の製造方法。

【請求項 6】 酸化時に臭素、臭化物、よう素又はよう化物を、多糖類を構成するグルコピラノース又はグルコフラノース単位当たり 40 mol% 未満使用することを特徴とする請求項 1 記載の酸化多糖類誘導体の製造方法。

【請求項 7】 酸化時に臭素、臭化物、よう素又はよう化物を、存在させないことを特徴とする請求項 1 記載の酸化多糖類誘導体の製造方法。

【請求項 8】 分子量が 200,000 以上の酸化多糖類誘導体からなる高吸収性樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多糖類を原料とした酸化多糖類誘導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、高吸水性樹脂は、紙おむつ、生理用品などの衛生材料にとどまらず土壌保水剤、シーリング剤等として、農業・園芸分野、土木・建築分野、医療分野等

で幅広く用いられている。この様な高吸水製樹脂としては、例えばポリアクリル酸塩架橋物、ポリビニルアルコール架橋物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体架橋物、デンプン-アクリル酸塩グラフト共重合体架橋物、カルボキシメチルセルロース架橋物、酸性アミノ酸重合架橋物等の合成品及び天然物を一部原料に用いた半合成品が知られている。

【0003】

これらのうちポリアクリル酸系の高吸水製樹脂が吸水性能、価格の面等から幅広く用いられているが、微生物による生分解性がきわめて低いという問題点が知られている。またイオン交換水に対する吸水性能は優れているものの、塩の濃度、種類の影響を敏感に受け、例えば生理食塩水に対してはイオン交換水の吸水量と比較して $1/20 \sim 1/5$ 以下にまで低下するという問題点が知られている。

【0004】

これらの問題を解消する各種の試みが行われている。特開昭56-5137号公報には対塩安定性の優れた吸水剤として、ウロン酸またはその塩を含むポリサッカライド架橋物、ウロン酸またはその塩を含むポリサッカライドのカルボキシアルキル化物の架橋物が開示されており、ポリサッカライドとして細胞外多糖類であるザンダンガム、多糖類の二酸化窒素による酸化生成物等を例示している。特開昭60-58443号公報には体液に対して優れた吸収能を有するポリマー組成物として天然多糖類混合ゲルからなる高吸収性ポリマー組成物、カラギーナンとローカストビーンガムからなるゲル、カラギーナンとキサンタンガムからなるゲル、キサンタンガムとコンニャクマンナンからなるゲルが開示されている。特開平08-41103号公報には塩水吸水能力とゲル強度に優れた吸水性セルロース材料の製造方法が開示されており、カルボキシメチルセルロースの架橋物の塩が例示されている。特開平08-59820号公報には水性液体の吸水能力に優れ、かつ、生分解性を備える吸水性樹脂としてポリアスパラギン酸等の酸性ポリアミノ酸を塩基性ポリアミノ酸により架橋した吸水性樹脂が開示されている。化学と工業 第52巻 第5号 p624 (1999) には γ -ポリグルタミン酸の架橋物に関する記載がある。

【0005】

しかしながら、これらの高吸水性樹脂は、性能、製造コストの点でポリアクリル酸系の高吸水製樹脂の代替になるまでには至っておらず、依然として微生物による生分解性、生理食塩水に対する吸水性能が改善された安価な高吸水性樹脂が求められている。

【0006】

一方、Tetrahedron Lett. 34, 1181-1184 (1993) には単糖類誘導体の1級アルコールの選択的酸化によるウロン酸の合成に関する記載がある。2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (TEMPO)、KBr存在下、次亜塩素酸ナトリウムを酸化剤とした二層系反応である。Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 113, 165-166 (1994) には多糖類の1級アルコールのTEMPO介在選択的酸化に関する記載がある。TEMPO及び次亜臭素酸を次亜塩素酸により酸化再生し、冷水可溶ポテトスターチ及びダリアイヌリンの1級アルコールをカルボン酸に選択的に酸化している。Carbohydr. Res., 269, 89-98 (1995)、WO95/07303にも水可溶グルカン、炭水化物の1級アルコールの選択酸化に関する記載が有り、TEMPO及び臭化ナトリウム存在下、次亜塩素酸ナトリウムを酸化剤とした水溶液中での反応である。これらの文献、特許によれば、高収率で1級アルコールの酸化物が高い選択率で得られるとの事であるが、得られた多糖類酸化物は酸化と同時に分子鎖切断を引き起こしており好ましくない。また、分子鎖切断を引き起こさないため、臭素、臭化物、よう素またはよう化物を共存させないと酸化反応速度は低下し、場合によっては見掛け上反応が進まなくなることもある。反応速度を上げる方法として、反応温度を上げる、反応時のpHを上げる等の手法が考えられるが、これらの手法も分子鎖切断を引き起こし好ましくない。

【0007】

これらの多糖類誘導体、とりわけ多糖類の1級アルコールを選択的に酸化しカルボキシル基としたものは、原料の多糖類が安価に入手可能で、その構造から吸水性能が期待される事からポリアクリル酸系の高吸水製樹脂の代替になりうると考えられる。しかしながら、上記の手法により多糖類にカルボキシル基またはそ

の塩を導入する試みは、反応時の多糖類の分子鎖切断を抑制する事ができず、吸水性能の向上の為、より多くのカルボキシル基を導入しようとする、低分子化するという避け難い問題があり、ポリアクリル酸系の高吸水製樹脂に匹敵する吸水性能は得られていなかった。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、微生物による生分解性、生理食塩水に対する吸水性能が改善された安価な高吸水性樹脂となり得る、多糖類を原料とした酸化多糖類誘導体の製造方法を提供する事である。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の課題を解決する方法について鋭意検討した結果、ニトロキシル化合物の存在下、水溶性を向上させる前処理を施した多糖類を、次亜塩素酸またはその塩で酸化する事により、吸水性能が改善された酸化多糖類誘導体を得られることを見いだして本発明を完成させた。

【 0 0 1 0 】

本発明で使用される多糖類は、デンプン、アミロース、アミロペクチン、ペクチン、プロトペクチン、ペクチン酸などの α 結合型多糖類及びそれらの誘導体、及びセルロースなど β 結合型多糖類及びその誘導体である。反応および入手の容易性からデンプン及びその構成物であるアミロース、アミロペクチン及びその誘導体が好ましい。デンプンとしては、トウモロコシデンプン、タピオカデンプン、馬鈴薯デンプン、小麦デンプン、サツマイモデンプン、米デンプン、ワキシートウモロコシデンプンなどが挙げられる。酸化反応後の多糖類誘導体の分子量を高く維持する目的から、上記の多糖類に化学的、物理的に低分子化する処理または酸化反応時に分子鎖切断を助長するような処理をあらかじめ施すこと、若しくは酸化反応時に分子鎖切断を助長するような不純物を含む多糖類は、好ましくない。これらの多糖類は反応液中濃度で0.1～80重量%、好ましくは1～50重量%の範囲で使用する。

【 0 0 1 1 】

本発明の酸化工程において使用するニトロキシル化合物とは、ヒンダードアミンのN-酸化物であり、特にアミノ基の α 位に嵩高い基を有するヒンダードアミンのN-酸化物であり、ジーターシャリーアルキルニトロキシル化合物等である。ジーターシャリーアルキルニトロキシル化合物として2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン-1-オキシル、4-アルコキシ-2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン-1-オキシルを挙げる事ができ、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルが好ましく、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (TEMPO) が特に好ましい。

【0012】

本発明では、分子鎖切断を抑制しながら酸化反応を進める為に、原料として、水溶性を向上させる前処理を施した多糖類を使用する。この水溶性を向上させる前処理は、分子鎖切断をあまり引き起こさないものである必要がある。水溶性を向上させる前処理を施した多糖類としては、例えば、糊化した α 結合型多糖類、マーセル化した β 結合型多糖類、水酸基をカルボキシアルキル化又はヒドロキシアルキル化した多糖類等が挙げられる。あらかじめこれらの処理を行った後、乾燥した多糖類を原料としても、または反応前に多糖類にこれらの処理を行ない、引き続いて酸化反応を行ってもよい。これらの処理により反応媒体の水に自由に水和するようになり、このため酸化反応が進みやすくなる。 α 結合型多糖類を糊化する場合、糊化の方法としては、多糖類を水の存在下で加熱するか、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、液体アンモニア、アルカリ溶液、ロダン酸ナトリウム溶液などの水素結合を破壊する媒体中に入れる事が挙げられる。分子鎖切断を抑制しつつ糊化する事が必要であり、処理の経済性等を考慮すると、加熱による糊化が好ましい。加熱糊化時の多糖類粒の水懸濁濃度、温度、pH、時間等の糊化条件は分子鎖切断を抑制する観点から決めれば良く、多糖類の種類によっても最適条件は異なってくる。例えば、各種デンプンの糊化開始温度は概ね60～80℃であるが、糊化開始温度はデンプン粒子毎に異なり約10℃の差

があるともいわれている。よって多糖類粒の水懸濁液を、糊化開始温度を目安にして決定した加熱温度で加熱し、糊化する事が好ましい。

【 0 0 1 3 】

分子鎖切断を抑制しながら酸化反応を進める為の酸化反応条件は、酸化工程での酸化剤使用量を、多糖類を構成するグルコピラノース単位重量当り 0. 1 ~ 2. 0 当量、反応温度を - 5 ~ 5 0 °C、反応系の pH を 7 ~ 1 1 とするのが好ましく、反応系の pH を 8 ~ 1 0 とするのがより好ましい。2. 0 等量より多い酸化剤の使用、5 0 °C より高い温度での加熱、pH が 1 1 より高い強アルカリ性での反応は分子鎖切断を引き起こし好ましくない

0. 1 等量より少ない酸化剤の使用、- 5 °C より低い温度、7 より低い pH では酸化反応が十分に進行しない。また、酸化時に臭素、臭化物、よう素又はよう化物は、分子鎖切断を抑制するという観点から、多糖類を構成するグルコピラノース又はグルコフラノース単位当たり 4 0 mol% 未満使用し、好ましくは 2 0 mol% 未満、さらに好ましくは 1 mol% 未満使用し、特に好ましくは反応系内に存在させない。

【 0 0 1 4 】

本発明の多糖類の酸化誘導体は、多糖類の 1 級アルコールをカルボン酸に選択的に酸化した多糖類で、1 級アルコール酸化物としてのカルボキシル基を多糖類を構成するグルコピラノース又はグルコフラノース単当たり 5 ~ 1 0 0 mol% 含む。酸化度、分子量の違いなどにより水及び水溶液に対する溶解度が異なる。酸化度が低く、分子量が大きい事などにより水及び水溶液に対する溶解度が低く、水及び水溶液を吸水しゲル化はするものの、溶解しない場合必ずしも架橋は必要でない。しかしながら、ゲル強度を確保する或は吸水速度を早める為など、必要に応じて架橋しても構わない。また、水及び水溶液に対する溶解度が高く、水及び水溶液を吸水し溶解する場合、最低限不溶化する程度の架橋が必要である。

【 0 0 1 5 】

本発明の多糖類の酸化誘導体の架橋法は、物理的、化学的な種々の手法が目的に応じて選択できる。例えば加熱による自己架橋法や、架橋剤を用いて必要により加熱する方法などがある。架橋剤としては、エチレンジアミン、ヘキサメチレ

ンジアミン、ジエチレントリアミン等のポリアミン、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ソルビトール等の多価アルコール、ホルムアルデヒド、グリオキザール等のアルデヒド類、ジメチロール尿素、ジメチロールエチレン尿素、ジメチロールイミダゾリドン等のN-メチロール化合物、シュウ酸、マレイン酸、フタル酸などの多塩基酸、無水マレイン酸、無水フタル酸等の酸無水物、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、イソシアヌル酸トリグリシジル等の多価エポキシ化合物、ジビニルスルホン、メチレンビスアクリルアミド等のジビニル化合物、ジクロロアセトン、ジクロロプロパノール、ジクロロ酢酸等の多価ハロゲン化合物、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン等のハロヒドリン化合物、エチレンジイソシアナート、2, 4-トリレンジイソシアナート等の多価イソシアナート、トリス-2, 4, 6-(1-アジリジニル)-1, 3, 5-トリアジン等の多価アジリジン化合物を挙げる事ができる。これらの架橋剤は目的に応じて、多糖類の酸化物をあらかじめ水に溶解した後加える事により均一に作用させても、またはアルコール、ケトンなどの有機溶媒に架橋剤を溶解し、固体状、ゲル状又はスラリー状の多糖類の酸化物に塗布し表面から作用させてもよい。

【0016】

本発明の酸化多糖類誘導体を原料とした高吸水性樹脂の吸水性能の高さは、その高い分子量によるものと推定される。吸水時にも溶解することなくゲル化し吸水性を発現するには、一定値以上の分子量が必要である。本発明の酸化多糖類誘導体の分子量は分布を持つ為、平均分子量で表わした場合、重量平均分子量200, 000以上であり、好ましくは重量平均分子量500, 000以上、より好ましくは重量平均分子量1, 000, 000以上である。

【0017】

本発明の酸化多糖類誘導体は、その構造から微生物による生分解性が改善されている。また、ティーバック法により吸水性能を評価した所、生理食塩水の吸水量は、イオン交換水の吸水量と比較して1/4～1/3程度と生理食塩水に対する吸水性が改善されており、吸水量も市販の幼児用紙おむつから取り出したポリアクリル酸系の高吸水性樹脂と同レベルであった。

【 0 0 1 8 】

【実施例】

以下、本発明について実施例にて詳述する。実施例において、分子量は標準物質としてプルランを用いるサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）法により以下に示す条件で測定し、プルラン換算重量平均分子量を算出した。尚、検量線については、分子量 1.6×10^6 までのプルランを用いて作成し、分離カラムの排除限界範囲内の 1.0×10^7 まで外そうした。また、吸水量はあらかじめ乾燥、秤量して酸化多糖類誘導体 0.2～0.5 g を市販のティーバックに入れた後、過剰のイオン交換水及び生理食塩水中に 2 時間浸した後、引き上げて水を切りその重量を測定する事により酸化多糖類誘導体の単位重量当りの吸水量を算出する、いわゆるティーバック法において測定し、

$$\text{吸水倍率} = (S - B - A) / A$$

但し、S：吸水後酸化多糖類誘導体及びティーバック重量（g）

B：吸水後ティーバック重量（g）

A：酸化多糖類誘導体量（g）

により算出した。

分離カラム：Shodex OHpak SB-806MHQ+SB-802.5HQ

カラム温度：40℃

溶離液：0.10M NaCl+0.06M Na_2HPO_4 +0.04M KH_2PO_4

流量：0.8ml/min

注入量：約0.1W/V% 10 μ l

検出器：RI

多糖類の酸化物中のカルボキシル基の生成比の測定は、NMR法によって測定した。多糖類の酸化物を重水に溶解後、 ^{13}C -NMRにより、ケミカルシフト 60 ppm 付近に検出される1級アルコールのメチレン炭素に由来するピークと、同 180 ppm 付近に検出されるカルボキシル基の4級炭素に由来するピークのピーク面積比を比較算出した。

【 0 0 1 9 】

実施例 1

攪拌機、温度計、pH電極、次亜塩素酸ナトリウム及び水酸化ナトリウムの供給管を備えた500ml容丸底パイレックスフラスコに、トウモロコシデンプン（敷島スターチ社製）9.26g（乾燥重量8.10g）、水72mlを加え、攪拌により懸濁させた。

このフラスコを湯浴に浸し、80℃で15分間加熱し糊化した。その後、更に水を100ml加え、室温付近まで放冷後、食塩を含む氷浴に浸し2℃まで冷却した。

2℃となった直後、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル（TEMPO）200mgを加え、攪拌により懸濁させた。13.6%次亜塩素酸ナトリウム52.04g（95mmol、グルコピラノース単位重量当たり1.9当量）を反応初期のpHの上昇に注意を払いながら60分間かけて滴下し、この間2N-水酸化ナトリウムを滴下し、十分に攪拌しながらpH=9.0、反応液温度=2℃に維持しつつ反応を続けた。

3時間後、pH低下による水酸化ナトリウムの消費は止まり、反応を停止した。水酸化ナトリウムの消費量は、41mmolであった。この反応液を2倍容量のメタノール中に滴下し、沈澱化操作を行った。得られた沈澱をろ別、洗浄、回収後、50℃で1晩、真空乾燥し白色固形物11.0gを得た。さらにこの固形物を水に溶解後、透析精製し、ロータリーエバポレータにより50℃で蒸発乾固し、50℃で1晩、真空乾燥しフィルム状の固形物を得た。SECによるプルラン換算の重量平均分子量を算出した所、90万であった。また重水に加温して溶解後¹³C-NMRスペクトルを測定した所、未反応の1級アルコールに隣接するメチレン由来のピークは検出されず、カルボキシル基炭素由来のピークが1本検出された。その他5本のピークが検出され、選択的に6位の1級アルコールが酸化されカルボキシル基が生成した事が確認された。この固形物0.50gを市販のティーバックに入れ、吸水量を測定し、吸水倍率を算出した所、イオン交換水で140倍、生理食塩水で45倍であった。

【0020】

実施例2

実施例1と同様の装置を用いて、同様に加熱糊化を行なった。酸化反応時のp

Hのみを9.5に代えて同様に酸化反応を行った。水酸化ナトリウムの消費量は、42.3 mmolであった。実施例1と同様に固形化を行ない、白色固形物10.9 gを得た。さらに実施例1と同様に透析精製し、評価した所、プルラン換算の重量平均分子量は、80万であり、選択的に6位の1級アルコールが酸化されカルボキシル基が生成した事が確認された。

この固形物0.50 gを市販のティーバックに入れ、吸水量を測定し、吸水倍率を算出した所、イオン交換水で110倍、生理食塩水で34倍であった。

【0021】

実施例3

攪拌機、温度計、pH電極、次亜塩素酸ナトリウム及び水酸化ナトリウムの供給管を備えた300 ml容丸底パイレックスフラスコに、50℃で1晩、真空乾燥したタピオカデンプン4.05 g、水36 mlを加え、攪拌により懸濁させた。

このフラスコを湯浴に浸し、80℃で5分間加熱し糊化した。その後、更に水を114 ml加え、室温付近まで放冷後、食塩を含む氷浴に浸し2℃まで冷却した。

2℃となった直後、TEMPO 100 mgを加え、実施例1と同様に、13.6%次亜塩素酸ナトリウム26.02 g (47.5 mmol、グルコピラノース単位重量当たり1.9当量)を45分間かけて滴下し、pH=9.0、反応液温度=2℃で4時間反応を続けた。水酸化ナトリウムの消費量は、20.5 mmolであった。実施例1と同様に固形化を行ない、白色固形物5.26 gを得た。さらに実施例1と同様に透析精製し、評価した所、プルラン換算の重量平均分子量は、100万であり、選択的に6位の1級アルコールが酸化されカルボキシル基が生成した事が確認された。

続いて架橋反応を行った。得られた固形物2.00 gを100 mlのイオン交換水に40℃に加温して溶解し、エチレングリコールジグリシジルエーテル2.0 mgを加えて、50℃で2時間攪拌しながら加熱した。ロータリーエバポレータにより50℃で蒸発乾固し、50℃で1晩、真空乾燥しフィルム状の固形物を得た。この固形物の吸水倍率を実施例1と同様に求めた所、イオン交換水で20

0 倍、生理食塩水で 7 0 倍であった。

【 0 0 2 2 】

実施例 4

攪拌機、温度計、pH電極、次亜塩素酸ナトリウム及び水酸化ナトリウムの供給管を備えた 3 0 0 m l 容丸底パイレックスフラスコに、馬鈴薯デンプン 4 . 9 6 g、水 3 6 m l を加え、攪拌により懸濁させた。

このフラスコを湯浴に浸し、8 0 °C で 1 5 分間加熱し糊化した。その後、更に水を 1 1 4 m l 加え、室温付近まで放冷後、食塩を含む氷浴に浸し 2 °C まで冷却した。

2 °C となった直後、TEMPO 1 0 0 m g を加え、実施例 1 と同様に、1 3 . 6 % 次亜塩素酸ナトリウム 2 6 . 0 2 g (4 7 . 5 m m o l、グルコピラノース単位重量当たり 1 . 9 当量) を 5 0 分間かけて滴下し、pH = 9 . 0、反応液温度 = 2 °C で 4 時間反応を続けた。水酸化ナトリウムの消費量は、2 0 . 4 m m o l であった。実施例 1 と同様に固形化を行ない、白色固形物 4 . 9 8 g を得た。さらに実施例 1 と同様に透析精製し、評価した所、プルラン換算の重量平均分子量は、3 5 万であり、選択的に 6 位の 1 級アルコールが酸化されカルボキシル基が生成した事が確認された。続いて実施例 3 と同様に固形物重量の 0 . 5 % のエチレングリコールジグリシジルエーテルを加えて、架橋反応を行ない、同様に固形物を得た。この固形物の吸水倍率を実施例 1 と同様に求めた所、イオン交換水で 1 7 0 倍、生理食塩水で 4 5 倍であった。

【 0 0 2 3 】

実施例 5

実施例 1 と同様の装置を用いて、同様に加熱糊化を行なった。酸化反応時の温度のみを 2 0 °C に代えて同様に酸化反応を行った。反応は 9 0 分で終了し、水酸化ナトリウムの消費量は、4 2 . 4 m m o l であった。実施例 1 と同様に固形化を行ない、白色固形物 1 0 . 0 g を得た。さらに実施例 1 と同様に透析精製し、評価した所、プルラン換算の重量平均分子量は、2 2 万であり、選択的に 6 位の 1 級アルコールが酸化されカルボキシル基が生成した事が確認された。続いて実施例 3 と同様に固形物重量の 1 . 5 % のエチレングリコールジグリシジルエーテ

ルを加えて、架橋反応を行ない、同様に固形物を得た。この固形物の吸水倍率を実施例 1 と同様に求めた所、イオン交換水で 7 5 倍、生理食塩水で 2 5 倍であった。

【 0 0 2 4 】

実施例 6

実施例 1 と同様の装置を用いて、同様に加熱糊化を行なった。酸化反応時の pH のみを 1 0 . 0 に代えて同様に酸化反応を行った。水酸化ナトリウムの消費量は、4 4 . 3 m m o l であった。実施例 1 と同様に固形化を行ない、白色固形物 1 0 . 3 g を得た。さらに実施例 1 と同様に透析精製し、評価した所、プルラン換算の重量平均分子量は、2 2 万であり、選択的に 6 位の 1 級アルコールが酸化されカルボキシル基が生成した事が確認された。続いて実施例 3 と同様に固形物重量の 1 . 5 % のエチレングリコールジグリシジルエーテルを加えて、架橋反応を行ない、同様に固形物を得た。この固形物の吸水倍率を実施例 1 と同様に求めた所、イオン交換水で 6 0 倍、生理食塩水で 2 0 倍であった。

【 0 0 2 5 】

実施例 7

実施例 1 と同様の装置を用いて、同様に加熱糊化を行なった。TEMPO200mg 及び NaBr50mg (0 . 4 9 m m o l 、グルコピラノース単位当たり、0 . 9 7 m o l %) を加え同様に酸化反応を行った。反応は 3 時間で終了し、水酸化ナトリウムの消費量は、4 9 . 4 m m o l であった。実施例 1 と同様に固形化を行ない、白色固形物 1 0 . 0 g を得た。さらに実施例 1 と同様に透析精製し、評価した所、プルラン換算の重量平均分子量は、1 2 0 万であり、選択的に 6 位の 1 級アルコールが酸化されカルボキシル基が生成した事が確認された。この固形物の吸水倍率を実施例 1 と同様に求めた所、イオン交換水で 1 6 0 倍、生理食塩水で 4 0 倍であった。また、実施例 3 と同様に固形物重量の 0 . 5 % のエチレングリコールジグリシジルエーテルを加えて、架橋反応を行い、同様に固形物を得た。この固形物の吸水場倍率を実施例 1 と同様に求めた所、イオン交換水で 1 4 0 倍、生理食塩水で 3 0 倍であった。

【 0 0 2 6 】

比較例 1

攪拌機、温度計、pH電極、次亜塩素酸ナトリウム及び水酸化ナトリウムの供給管を備えた500ml容丸底パイレックスフラスコに、トウモロコシデンプン（敷島スターチ社製）9.26g（乾燥重量8.10g）、水170mlを加え、攪拌により懸濁させた。

このフラスコを加熱糊化する事無く食塩を含む氷浴に浸し2℃まで冷却した。2℃となった直後、臭化ナトリウム2.0g、TEMPO200mgを加え、実施例1と同様に、13.1%次亜塩素酸ナトリウム56.80g（100mmol、グルコピラノース単位重量当たり2.0当量）を40分間かけて滴下し、pH=10.8、反応液温度=2℃で105分間反応を続けた。水酸化ナトリウムの消費量は、47mmolであった。実施例1と同様に固形化を行ない、黄色固形物10.6gを得た。さらに実施例1と同様に透析精製し、評価した所、プルラン換算の重量平均分子量は、11万であり、選択的に6位の1級アルコールが酸化されカルボキシル基が生成した事が確認された。

続いて架橋反応を行った。得られた固形物1.50gを15mlのイオン交換水に溶解し、エチレングリコールジグリシジルエーテル75mgを加えて、実施例3と同様に反応し固形物を得た。この固形物の吸水倍率を実施例1と同様に求めた所、イオン交換水、生理食塩水共にゲル化する事無く溶解した。エチレングリコールジグリシジルエーテル添加量を10%とした時も同様に溶解した。

【0027】

比較例 2

比較例1と同様の装置を用いて、酸化反応時のpHのみをpH=10に代えて同様に酸化反応を行った。カルボン酸生成によるものと思われるpHの低下は遅く、室温で一晩放置しても反応は終了せず、水酸化ナトリウムの消費量は、21.9mmolであった。比較例1と同様に固形化を行い、黄色固形物9.36gを得た。しかしながら、この固形物を水に再溶解したところ、水不溶成分が、認められた。

【0028】

比較例 3

市販の紙おむつ（ユニチャーム製オヤスミマン、パンツタイプ）から粒子状の高吸水性樹脂を取り出し吸水倍率を実施例 1 と同様に求めた所、イオン交換水で 4 8 0 倍、生理食塩水で 7 0 倍であった。

【 0 0 2 9 】

【発明の効果】

本発明により、生理食塩水に対する吸水性能が改善された酸化多糖類誘導体が得られ、スケール付着防止剤、顔料分散剤、サイズ剤、コンクリート混和剤、洗剤ビルダー、高分子凝集剤、各種吸水剤とりわけ対塩性に優れた吸水剤として好適に利用できる。

【書類名】 要約書

【課題】 微生物による生分解性、生理食塩水に対する吸収性能が改善された安価な高吸収性樹脂となり得る、多糖類を原料とした酸化多糖類誘導体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 ニトロキシル化合物の存在下、水溶性を向上させる前処理を施した多糖類を次亜塩素酸またはその酸で酸化する事により、酸化多糖類誘導体を製造する。

【選択図】 なし



特 2001-022397

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2001-022397
受付番号	50100129687
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年 1月31日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年 1月30日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社